

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-354966

(43)Date of publication of application : 25.12.2001

(51)Int.Cl.

C09K 19/42
G02F 1/13
G02F 1/135
G02F 1/361

(21)Application number : 2000-175249

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 12.06.2000

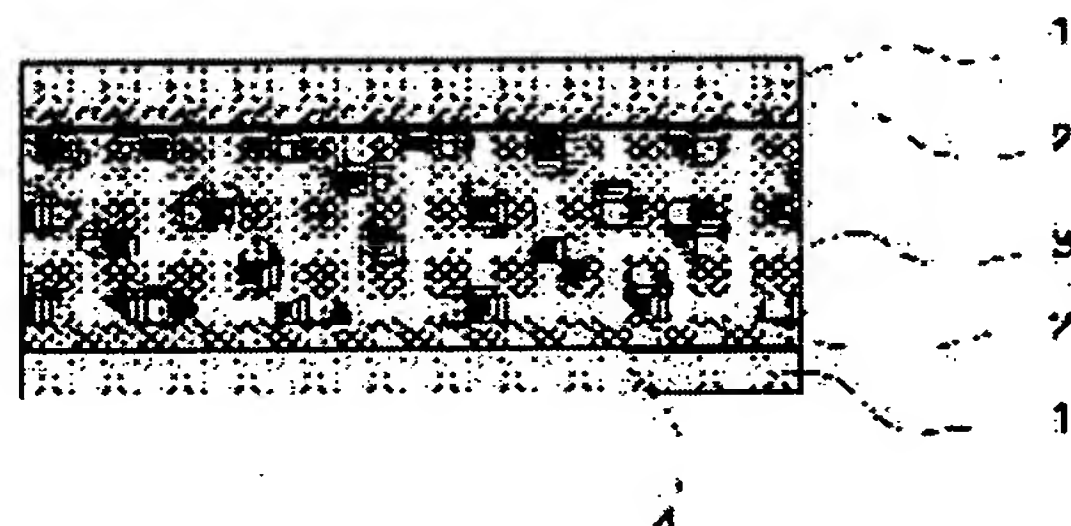
(72)Inventor : TAKADA HIROKAZU
TAKENOUCHI OSAMU
FUKUTOMI HIROSHI

(54) MIXED LIQUID CRYSTAL MATERIAL AND ORGANIC PHOTOREFRACTIVE ELEMENT USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a liquid crystal material which is most suited in photorefractive elements enabling high efficiency and high speed response, and the like.

SOLUTION: The mixed liquid crystal material is obtained by mixing a liquid crystal material exhibiting a nematic phase which excels in electric field orientation with a liquid crystal material having electric charge transportability.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

This Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-354966
(P2001-354966A)

(43) 公開日 平成13年12月25日 (2001. 12. 25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
C 0 9 K 19/42		C 0 9 K 19/42	2 H 0 8 8
G 0 2 F 1/13	5 0 0	G 0 2 F 1/13	2 H 0 9 2
	5 0 5		2 K 0 0 2
1/135		1/135	4 H 0 2 7
1/361		1/361	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-175249(P2000-175249)

(22) 出願日 平成12年6月12日(2000. 6. 12)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 高田 宏和

千葉県佐倉市大崎台2-21-13

(72) 発明者 竹之内 修

埼玉県大宮市南中野313-1

(72) 発明者 福富 博

埼玉県浦和市原山2-29-6

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

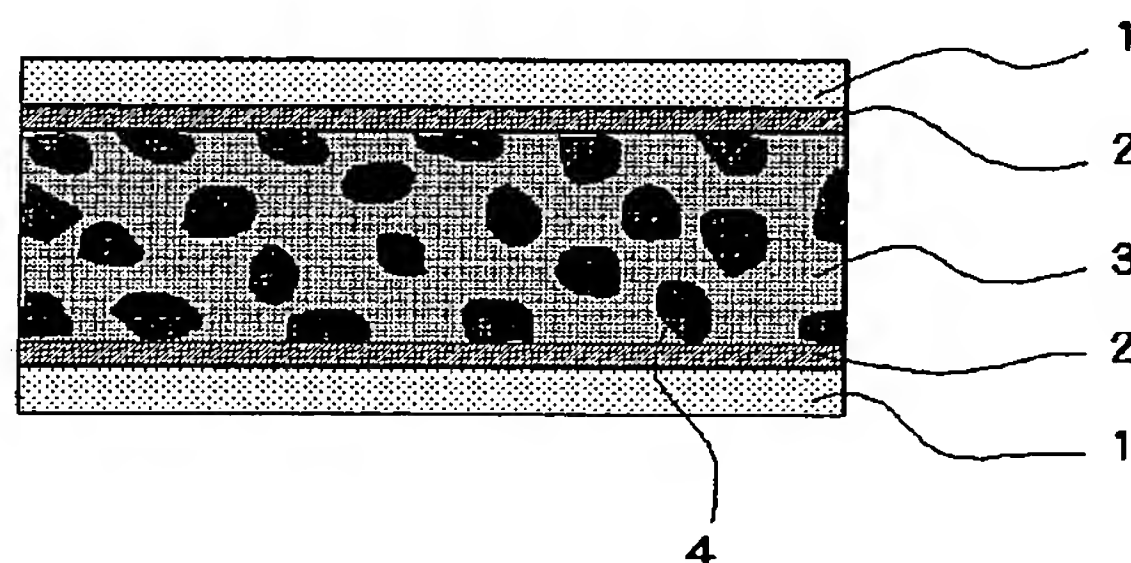
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 混合液晶材料およびこれを用いた有機フォトリフラクティブ素子

(57) 【要約】

【課題】 高効率でかつ高速応答の可能なフォトリフラクティブ素子等に最適な液晶材料を提供する。

【解決手段】 電場配向性に優れるネマチック相を示す液晶材料と、電荷輸送能を有する液晶材料とを、混合してなることを特徴とする混合液晶材料。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、ネマチック相を示す液晶材料と、電荷輸送能を有する他の液晶材料とを、混合したことを特徴とする混合液晶材料。

【請求項2】 電荷輸送能を有する液晶材料がスメクチック相を示すことを特徴とする請求項1記載の混合液晶材料。

【請求項3】 液晶相を示す温度領域においてネマチック相とスメクチック相とに相分離し、かつ、ネマチック相がスメクチック相中に分散した状態を有することを特徴とする請求項2記載の混合液晶材料。

【請求項4】 液体相となる温度領域において、ネマチック相を示す液晶材料とスメクチック相を示す液晶材料とが溶解して均一相を形成し、これを冷却する過程でネマチック相とスメクチック相とに相分離することを特徴とする請求項2もしくは3記載の混合液晶材料。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の混合液晶材料を用いることを特徴とする有機フォトリフラクティブ素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電荷輸送能を有する液晶材料を含む混合液晶材料に関する。さらに詳しくは、光照射により屈折率が変化する、いわゆるフォトリフラクティブ効果を利用して、情報の記録や光スイッチング等の光変調素子に適用可能な有機フォトリフラクティブ素子への液晶材料の適用に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、光導電性を示す有機電荷輸送材料としては、電荷輸送性分子をポリマーに分散させた分子分散型の電荷輸送材料や、電荷輸送性高分子材料が電子写真用感光体等に用いられてきた。しかし近年になって、電荷輸送能を有する液晶化合物が見出され、これらのディスコティック液晶相およびスメクチック液晶相において、従来の電荷輸送材料よりも優れた光導電性が得られることが報告されている。

【0003】有機分子における電荷輸送はホッピング伝導によるものと考えられている。液晶は、分子がその構造的な特徴により、自己配向することによって得られる状態であるが、この自己配向によって分子のホッピングサイトの空間的およびエネルギー的な分布の幅が小さくなることによって、このような優れた電荷輸送能が達成できるものと考えられている。

【0004】一方、物質の光電荷輸送性を応用したものとして、フォトリフラクティブ素子が検討されている。フォトリフラクティブ効果とは物質に光照射を行った際に、光吸収により生成したキャリア（ホールまたは電子）が拡散あるいは電場によるドリフトにより物質中を移動し、暗部のトラップサイトにトラップされて生じる空間電場による電気光学効果によって、物質の屈折率変

化が引き起こされる現象である。

【0005】干渉性の2本の光束を照射すると、干渉により明暗のパターンが形成される。このようなフォトリフラクティブ効果を示す物質においては、明部で生成した光キャリアが移動し、暗部にトラップされ、ここで生じた空間電場に対応した屈折率変化が引き起こされる。この周期的な屈折率変化を利用することによる、ホログラム記録や光情報処理への応用が期待されている。

【0006】このような、フォトリフラクティブ材料に要求される物性としては、1. 光励起によるキャリアの生成、2. キャリアの輸送、3. キャリアのトラップによる空間電場の形成、4. 電気光学効果による屈折率の変化が挙げられる。

【0007】フォトリフラクティブ材料としては、これまでに多くの無機酸化物や半導体材料が報告されてきたが、最近では高効率であること、大面積化が可能で安価であることや、電場により有機分子が配向し、屈折率変化の増大を期待できる等の理由により有機フォトリフラクティブ材料の研究が活発に行われている。

【0008】とりわけ、最近液晶を用いたフォトリフラクティブ材料が盛んに検討されている。例えば、Opt. Lett., vol. 19 (1994), p. 1723等に記載されているように、屈折率異方性を有する液晶分子が光空間電場により再配列することで、大きなフォトリフラクティブ効果が得られることが知られている。

【0009】さらに、高分子と低分子液晶との複合体、すなわち高分子分散液晶とすることにより記録解像度が向上することが、例えばOpt. Lett., vol. 22 (1997), p. 1144等に記載されている。この場合、フラーレン等の電荷発生物質をマトリックスである高分子材料に添加することにより、高分子材料が、キャリアの発生、輸送、トラップを担い、これによって生じた空間電場に分散されたネマチック液晶が配向することで、フォトリフラクティブ効果を発現する。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】上記のような高分子分散液晶からなるフォトリフラクティブ材料においては、高分子材料に電荷輸送物質を分散することによってキャリア輸送能を付与しているが、先に述べたように、このような材料の電荷輸送速度は遅く、これが有機フォトリフラクティブ素子の記録速度が遅い原因となっている。さらに、高分子材料に低分子液晶を分散させた材料では、高分子材料に接している影響で、低分子液晶の配向が乱れ、これが液晶分子の再配列を利用したフォトリフラクティブ素子のフォトリフラクティブ効果が小さい原因にもなっている。

【0011】これに対して、特開平11-16264

8、特開平11-172118および特開平11-19

9871公報等にはスメクチック相を示す液晶性電荷輸

送材料を用いたフォトリフラクティブ素子に関する記述があるが、素子の構成についての具体的な記載はない。

【0012】一般に、液晶のスメクチック相の粘度は極めて高く、スメクチック相の液晶分子を電場配向させようとする、極めて高い電界強度を必要とするため、実用的ではない。さらに、これらの液晶性化合物がスメクチック液晶相を示す温度範囲は室温より高く、室温では結晶相を示すことから、これらの化合物の電荷輸送能を室温で用いる素子に応用するのには問題がある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、(1)少なくとも、ネマチック相を示す液晶材料と、電荷輸送能を有する他の液晶材料とを、混合したことを特徴とする混合液晶材料、(2)電荷輸送能を有する液晶材料がスメクチック相を示すことを特徴とする上記(1)記載の混合液晶材料、(3)液晶相を示す温度領域においてスメクチック相とネマチック相とに相分離し、かつ、ネマチック相がスメクチック相中に分散した状態を有することを特徴とする上記(2)記載の混合液晶材料、(4)液体相となる温度領域において、ネマチック相を示す液晶材料とスメクチック相を示す液晶材料とが溶解して均一相を形成し、これを冷却する過程でネマチック相とスメクチック相とに相分離することを特徴とする上記(2)もしくは(3)記載の混合液晶材料、ならびに、(5)上記(1)～(4)のいずれかに記載の混合液晶材料を用いることを特徴とする有機フォトリフラクティブ素子を提供する。

【0014】本発明の混合液晶材料において、電荷輸送能を有する液晶材料としては、スメクチック相を示すものが好適であり、良好な電荷輸送性を得ることが出来る。一方、スメクチック相中に分散しているネマチック相の液晶材料は粘度が低く、電場や磁場等の外場によって容易に配向する。

【0015】さらに、電荷輸送性材料を主成分とするスメクチック相にネマチック相を示す液晶材料が一部溶解することにより、電荷輸送性スメクチック液晶材料の結晶-スメクチック相の相転移温度が低下し、室温でも良好な電荷輸送性を示すスメクチック相が安定に存在することが可能となる。

【0016】一方、前記したように、フォトリフラクティブ材料は光照射によって生成したキャリアを輸送することが必要であり、このキャリアの輸送速度が遅いことが、フォトリフラクティブ素子の記録速度が遅い原因となっている。請求項5の発明は、フォトリフラクティブ素子に、マトリックスとして電荷輸送能の大きい液晶化合物を用いることにより、上記のような従来技術の問題点を解決しようというものである。すなわち、本発明の有機フォトリフラクティブ材料における電荷輸送性液

晶材料は、光照射によって形成した光キャリアをホッピング伝導により高い電荷移動度をもって輸送し、空間電場を形成する。この空間電場にネマチック相の液晶分子が配向し、その分子が有する屈折率異方性によって、屈折率変化がもたらされる。

【0017】このような電荷輸送能の大きい液晶としてはスメクチック液晶やディスコティック液晶が知られている。これらのうち、スメクチック液晶は基板に対して一様な配向状態を取りやすいこと、これをマトリックスとして分散しているネマチック液晶の配向にも影響を与え、フォトリフラクティブ特性に好ましい結果を与えること等の点から、より好ましい。

【0018】この電荷輸送性液晶材料は、ホール輸送能、電子輸送能、またはこれら両方の輸送能を有するもののいずれでも良い。ここにおけるホールまたは電子の移動度は、少なくともいずれかが $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であることが好ましい。

【0019】このような電荷輸送性を示すスメクチック液晶化合物は電荷輸送性を担うコアを有しており、このコアとして例えば、単環、縮合環もしくは複素環等の π 電子系芳香環を有するものが挙げられ、これらの例としては、ベンゼン、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、キノリン、イソキノリン、チアゾール、ベンゾチアゾール、チオフェン等の環が挙げられる。

【0020】これらの環が連結基を介して2以上連結していてもよく、このような連結基としては、例えば、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}\equiv\text{CH}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、単結合等が挙げられる。

【0021】これらの液晶化合物は単体で用いても良いが、スメクチック相への転移温度を調整する等の目的でこれらの化合物を2種以上混合したものをを用いてもよい。

【0022】これらの液晶化合物もしくは混合物が示すスメクチック相はスメクチックA相やスメクチックB相等、通常スメクチック相の範疇に含まれるものならいずれでもよい。

【0023】一方、本発明におけるネマチック相を示す液晶化合物は、例えば、4-置換安息香酸4'-置換フェニルエステル、4-置換シクロヘキサンカルボン酸4'-置換フェニルエステル、4-置換シクロヘキサンカルボン酸4'-置換ビフェニルエステル、4-(4-置換シクロヘキサンカルボニルオキシ)安息香酸4'-置換フェニルエステル、4-(4-置換シクロヘキシル)安息香酸4'-置換フェニルエステル、4-(4-置換シクロヘキシル)安息香酸4'-置換シクロヘキシルエステル、4-置換4'-置換ビフェニル、4-置換フェニル4'-置換シクロヘキサン、4-(置換フェニル)4'-置換ビシクロヘキサン、4-置換4'-置換

(4)

ターフェニル、4-置換ビフェニル4'-置換シクロヘキサン、2-(4-置換フェニル)-5-置換ピリミジン等を挙げることができる。これらのネマチック相を示す液晶化合物は、単独で用いることもできるが、二種以上を混合して用いることもできる。

【0024】本発明において、ネマチック液晶材料と、電荷輸送性を示すスメクチック液晶材料との混合物は、両者が液晶相を示す温度領域において、相全体がスメクチック相もしくはネマチック相を示す温度範囲を有していてもよいが、本発明の効果を発現させるためには、両者が全く溶解しないか、あるいは一部溶解するが完全には溶解せず、互いに相分離して均一な分散体となることが不可欠である。

【0025】さらに、液体相となる温度領域においては、互いに溶解して均一相を形成することが好ましい。この均一相を冷却すると、ネマチック相とスメクチック相とに相分離し、より均一で微細な分散体を得ることができる。

【0026】次に、本発明によるフォトリフラクティブ素子の作製方法の一例について述べる。まず、ネマチック液晶材料と電荷輸送性スメクチック液晶材料とを混合し、加熱することによって両者を液体相として溶解もしくは均一に分散させる。次に、あらかじめ透明電極を製膜した二枚のガラス基板の電極面を対向させ、膜厚調整用のスペーサーを介して張り合わせて作製したセルを加熱し、この間隙に上記の均一相となった混合液晶材料を注入する。

【0027】本素子の作製方法は、上記以外にも、例えばスピンコーティング法、浸漬塗布法、ローラ塗布法、ワイヤーバー塗布法、ブレード塗布法などの方法を用いることができる。

【0028】本発明において、上記フォトリフラクティブ素子に用いられる基板は、透光性を有していれば特に制限はなく、ガラスや透明プラスチック等を使用することができる。また、液晶に接する側の電極薄膜材料にも特に制限はなく、ITO、Al、Au等が使用できる。また、液晶の配向性を向上させるために、基板もしくは電極薄膜にラビング処理を行っても良い。さらに基板もしくは電極上にポリイミド等の配向膜を設けても良く、さらにこれにラビング処理を行ってもよい。

【0029】本発明のフォトリフラクティブ素子に使用する混合液晶材料中には、光電荷を発生させる照射光の波長の選択幅を広げる目的で、C60またはC70等のフラーレン、メタルフリーまたは金属フタロシアニン、ペリレン等の電荷発生物質として公知の材料を添加してもよい。

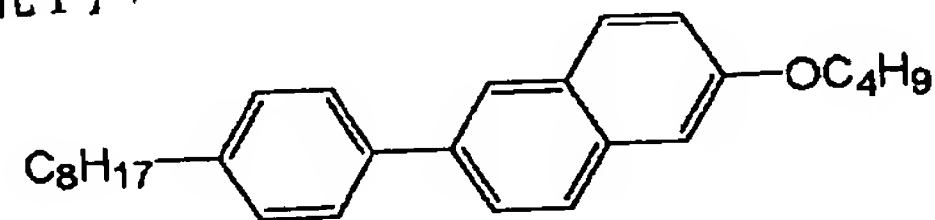
【0030】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例により制限されるものではない。

【0031】(実施例1) 電荷輸送性を有するスメクチック液晶材料として、式1に示すナフタレン系液晶化合物が50質量%、

【0032】

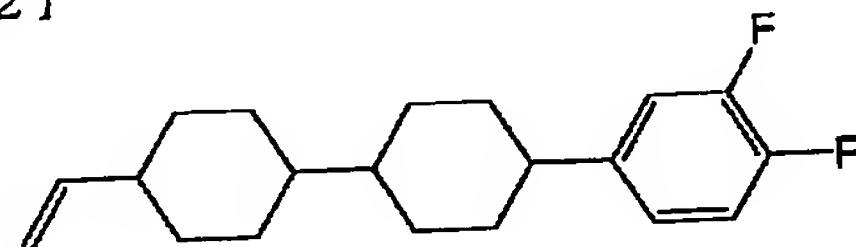
【化1】



【0033】ネマチック液晶材料として、式2および式3に示すフェニルビスシクロヘキサン系液晶化合物の等質量混合物が50質量%となるように配合し、混合液晶材料を得た。

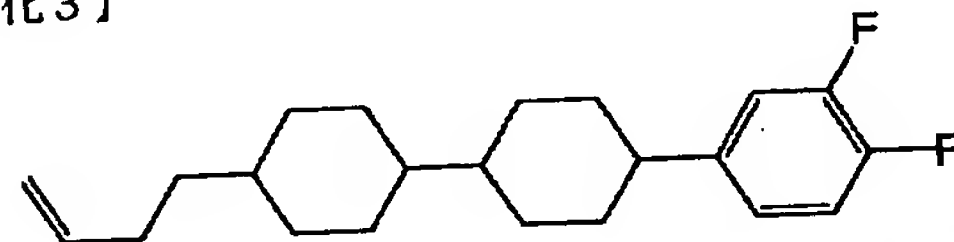
【0034】

【化2】



【0035】

【化3】



【0036】さらに、この混合液晶材料を130℃に加熱することによって、均一な等方性液体相を得た。

【0037】次に、上記等方性液体相の混合液晶材料と同温度に加熱した2枚のITO電極を有するガラスセル(電極間距離10μm、電極面積1.0cm²)に、上記混合液晶材料を等方性液体相の状態で注入し、試料とした。これを偏光顕微鏡観察しながら温度を変化させたところ、73℃から110℃の範囲では系全体がネマチック相を示すが、43℃から73℃の範囲において、スメクチック相とネマチック相とが相分離し、スメクチック液晶のマトリックス中に直径1μm程度のネマチック液晶の液滴が分散している状態が確認された。また、スメクチック液晶とネマチック液晶がホモジニアス配向していることも確認された。

【0038】次に、このスメクチック相とネマチック相とが相分離した状態におけるTOF法による電荷移動度を求めた。試料の温度を50℃に保持しつつ、電極間に50Vの電圧を励起光入射側が正極となるように印加し、励起光を照射した。ここで励起光は窒素レーザー(波長=337nm、パルス幅=600ps)を用いた。光を照射することにより発生する光電流を、デジタルオシロスコープで測定、解析し、正孔移動度を算出した結果、 $1.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の値が得られた。

【0039】(実施例2) 実施例1と同様の電荷輸送性スメクチック液晶化合物とネマチック液晶組成物を用

110 }
73 }
43 }

ネマチック

い、その混合比が、前者が57質量%、後者が43質量%となるように配合し、等方性液体相となる130℃に加熱して混合した。実施例1と同様の方法で試料を作製し、偏光顕微鏡により温度変化に伴う相状態の変化を観察したところ、72℃から90℃の範囲では系全体がスメクチック相を示すが、室温から72℃の範囲および90℃から115℃の範囲でスメクチック相とネマチック相とが相分離し、スメクチック液晶のマトリックス中にネマチック液晶の液滴が分散している状態が確認された。また、実施例1と同様に、スメクチック液晶とネマチック液晶がホモジニアス配向していることも確認された。

【0040】次に、このスメクチック相とネマチック相とが相分離した状態での電荷移動度を実施例1と同様の方法で測定を行ったところ、35℃において、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の正孔移動度の値が得られた。

【0041】(実施例3) 実施例1と同様の電荷輸送性スメクチック液晶化合物とネマチック液晶組成物を用い、その混合比が、前者が66質量%、後者が34質量%となるように配合し、等方性液体相となる130℃で混合した。実施例1と同様の方法で試料を作製し、偏光顕微鏡により温度変化に伴う相状態の変化を観察したところ、48℃から125℃の範囲では系全体がスメクチック相を示すが、室温から48℃の範囲でスメクチック相とネマチック相とが相分離し、室温近辺ではスメクチック液晶のマトリックス中に直径1μm程度のネマチック液晶の液滴が分散している状態が確認された。また、実施例1および2と同様に、スメクチック液晶とネマチック

液晶がホモジニアス配向していることも確認された。

【0042】次に、このスメクチック相とネマチック相とが相分離した状態での電荷移動度を実施例1と同様の方法で測定を行ったところ、30℃において、 $1.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の正孔移動度の値が得られた。

【0043】上記実験結果から明らかなように、本発明の混合液晶材料は電場配向性に優れたネマチック液晶が均一で微細な安定した分散体として得られると同時に、室温において良好な電荷移動度を示していることが分かる。

【0044】

【発明の効果】本発明によれば、電荷輸送性を有するスメクチック液晶化合物からなるマトリックス中にネマチック液晶化合物の液滴を分散させることができ、かつ室温でこの状態が得られ、スメクチック液晶相が高い電荷移動度を有していることから、本混合液晶材料を使用して、高効率で応答速度の速い有機フォトリフラクティブ素子を得ることが可能となる。

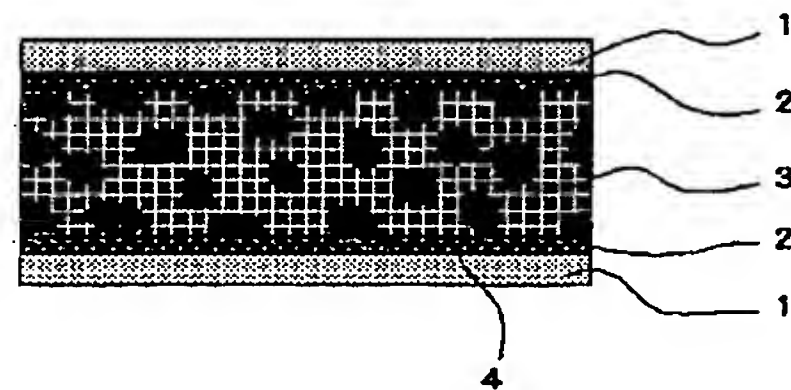
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のフォトリフラクティブ素子の断面を示す模式図である。

【符号の説明】

- 1……ガラス基板
- 2……透明電極
- 3……電荷輸送性スメクチック液晶相
- 4……ネマチック液晶相

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H088 EA44 EA64 GA02 GA04
 2H092 KA09 KA10 LA02 MA10 MA27
 NA25 PA01 PA02 QA17
 2K002 CA05 FA30 GA07 GA10 HA15
 4H027 BA01 BA03 BD03 BD08 BD12
 BD24 BE05 CT04 DK01

BEST AVAILABLE COPY

This Page Blank (uspto)